

# LA ROCHE ARTIFICIELLE

## UNE SOLUTION AUX PROBLÈMES DE LA RÉTENTION, À L'ÉCHELLE DES TEMPS GÉOLOGIQUES, DE MÉTAUX LOURDS ISSUS DE L'ACTIVITÉ ANTHROPIQUE

Michel Arnold\*, Laurent Febvay-Choffel\*\*, Bach-Tuyêt Lam\*\*\*, Sylvain Durécu\*\*\*, Daniel Ohnenstetter\*.

\*Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, CNRS, \*\*Tredi, Centre d'incinération de déchets industriels de Salaise, \*\*\*Tredi, département recherche

**Le traitement thermique de scories vitreuses riches en magnétite, avec un ajout de fer métal, conduit à un matériau totalement cristallisé dont les phases prépondérantes sont la hercynite, l'ulvöspinelle, la fayalite et le plagioclase. La roche artificielle ainsi créée, immobilise, à l'échelle des temps géologiques, les métaux lourds qui y sont piégés. Cette note décrit le procédé Tredi-Therm permettant d'inertiser les mâchefers.**

**The thermal treatment of glassy slags enriched in magnetite, with addition of metallic iron produce a hollocrystalline material. The main crystalline phases are hercynite, ulvöspinel, fayalite and plagioclase. In this artificial rock, heavy metals are retained at geological time scale. This paper is a description of Tredi-Therm process leading to inert slags.**

### INTRODUCTION

La vitrification *sensu stricto* de déchets conduit à la production d'une matrice vitreuse où sont immobilisés les métaux lourds. Cette immobilisation est durable pour les verres de très haute qualité technique réalisés pour les besoins de l'industrie nucléaire. Une réponse plus nuancée doit être apportée sur la stabilité pour des échelles de temps géologiques (100 000 ans, 1 Ma) des verres lorsqu'ils sont, au sens large du terme « des matériaux polyphasés vitreux et cristallisés » appelés aussi mâchefers, produits par des incinérateurs au terme d'une trempe hydraulique. Celle-ci est requise pour refroidir ces mâchefers en sortie d'incinérateur. Généralement riches en fer, ces derniers contiennent de nombreux cristaux de spinelles disséminés dans la phase vitreuse. Or, le coefficient d'expansion volumique  $\alpha = (1/V)(dV/dT)_P$  des spinelles est inférieur à celui du verre (Carmichael, 1989). En conséquence, lors du refroidissement, la phase vitreuse se contracte davantage que la phase cristallisée. Ceci est à l'origine de contraintes dont la relaxation peut conduire à une auto-fracturation du mâchefer. Par ailleurs, d'une façon générale, cette phase vitreuse est facilement attaquée par des solutions acides qui en lixiviant les métaux modificateurs du réseau vitreux (métaux alcalins,

alcalino-terreux et de transition), déterminent une polymérisation du verre (Casey & Bunkler, 1990) et une réduction de son volume spécifique. La desquamation de la pellicule de verre ainsi altérée régénère l'interface verre sain-verre altéré de sorte que ce processus peut se poursuivre jusqu'à la disparition totale de la phase vitreuse. Peut-on alors produire un matériau entièrement cristallisé qui posséderait la même stabilité et la même innocuité que les roches formées dans la nature? Cette question a été à l'origine du développement du procédé de cristallisation des mâchefers Tredi-Therm.

### Situation du problème

Les déchets d'origine industrielle ont une composition qui dépend beaucoup du type d'activité de l'industrie génératrice de déchets. En conséquence, la composition chimique des mâchefers à retraiter peut varier notablement (Pineau J.L., Febvay-Choffel L., 1997). Ceci n'est pas le cas pour les déchets d'origine ménagère qui ont une composition relativement constante si l'échantillonnage concerne une masse suffisante de matériau. Ceci tient à l'uniformité des sources d'approvisionnement, cette composition n'étant que peu affectée par des apports accidentels de matériaux non alimentaires. Cette variabilité de composition des MIDI (mâchefers d'incinération de déchets industriels) constituait la difficulté majeure du problème posé. Il s'est donc avéré nécessaire de produire un matériau holocristallin dont chaque phase est une solution solide intermédiaire de deux ou de plusieurs pôles purs afin de pallier au mieux aux inévitables fluctuations de la chimie des mâchefers à retraiter. De loin la plus réaliste, c'est cette dernière solution qui a été retenue.

### MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### Matériel

Le matériel utilisé est constitué de 7 lots de MIDI (productions journalières) provenant du centre d'incinération Tredi de Strasbourg. Ces lots ont été échantillonnés, séchés, broyés puis quartés. Le détail de la procédure d'échantillonnage est indiqué dans l'article de Pineau *et al.* 1997. Le tableau I représente les variations de composition des

Tableau 1 : Analyse multiélémentaire de 7 lots de MIDI de l'unité d'incinération de Strasbourg

Éléments majeurs (en % d'oxyde)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> total	S total*
Valeur max.	45,65	17,98	34,92	1,88	2,86	10,16	10,82	1,61	7,69	2,54	4,32	2,91
Valeur min.	24,71	7,43	14,53	0,54	1,64	6,41	2,66	0,56	3,66	0,96	0,50	0,03
Métaux lourds (en ppm)	Pb	Zn	Cu	Cr								
Valeur max.	1215	6300	7000	6825								
Valeur min.	190	600	971	2716								

\* sous forme élémentaire

7 échantillons de mâchefers (Pineau *et al.*, 1998).

### Essais de traitement thermique en four de laboratoire

Le mâchefer préalablement séché et broyé à une granulométrie de 2 mm est mélangé à de la limaille de fer en des proportions variables (1 à 20 % poids) puis placé dans un creuset en alumine fritté. Les creusets sont installés dans la partie centrale d'un four à manchon horizontal Carbolite STF 16/75 équipé de deux boucliers thermiques destinés à réduire les gradients de température. Tous les essais ont été conduits sous la PO<sub>2</sub> ambiante (10<sup>-0.6</sup>Atm.) à une température de 1500 °C. Celle-ci est atteinte en 4 h 30 min et maintenue pendant 60 mn. L'échantillon est alors ramené à la température ambiante à la vitesse de refroidissement de 5 °C par minute au moyen d'un régulateur asservi.

### Microsonde électronique

Les analyses ponctuelles du verre et des minéraux ont été réalisées sur des sections polies à la microsonde électronique de Castaing Type Camebax-SX50 du Service commun de microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy I. Les conditions analytiques sont les suivantes: tension d'accélération 15 kV, courant échantillon 15 nA, temps de comptage 10 s pour les majeurs et 200 s pour les éléments traces. Les standards utilisés sont des silicates naturels ou des oxydes synthétiques. Le programme de correction utilisé est le PAP (Pouchou et Pichoir 1991).

### Microscopie métallographique

Les observations microscopiques sont effectuées sous un microscope Reichert permettant de travailler en lumière polarisée, analysée ou en contraste interférentiel-différentiel.

## RÉSULTATS

### Caractéristiques minéralogiques des mâchefers avant retraitement

Dans tous les échantillons étudiés, la phase vitreuse est très abondante. La figure 1 montre que le verre renferme de nombreux cristaux de magnétite et plus rarement de plagioclase. La section polie a été soumise à une attaque à l'acide chlorhydrique superficielle qui révèle une intense microfracturation de la phase vitreuse avec des teintes d'interférence « plates » qui attestent d'une réactivité chimique. Les

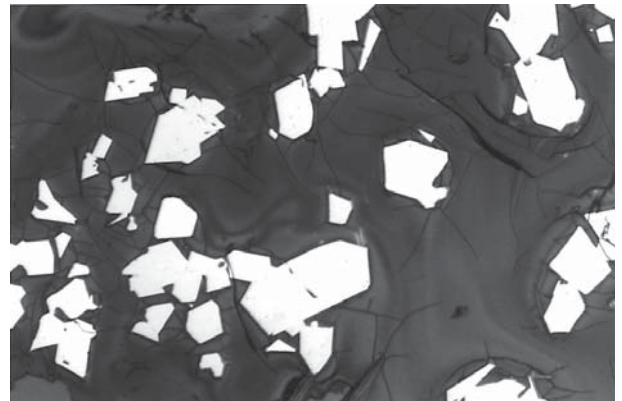


Figure 1 : Cristaux de magnétite emballés dans une phase vitreuse. Immersion, lumière polarisée et analysée (LPA) grossissement x 320

analyses réalisées à la microsonde électronique (Febvay-Choffel, L. 1995) montrent que l'essentiel des métaux de transition (Cr, Ni, Zn, etc.) est concentré dans les cristaux de magnétite. Le plomb est présent à la fois dans le verre et le plagioclase.

### Caractéristiques minéralogiques des mâchefers après retraitement

Les mesures à la microsonde électronique (Febvay-Choffel L., 1995) montrent que les métaux de transition (Cr, Zn, Ni...) se concentrent dans les spinelles mais que ces métaux sont également présents dans le verre, en quantité moindre toutefois. Puisque cette phase renferme des métaux susceptibles de former des spinelles au sens large (Greenwood N.N. et Earnshaw A., 1984) de formule: A<sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>, avec A<sup>2+</sup>: Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, et B<sup>3+</sup>: Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, etc. et que cette phase résulte du refroidissement rapide du liquide alumino-titano-silicaté initial, la solution la plus immédiate consiste à refondre le mâchefer à haute température puis à le refroidir beaucoup plus lentement que dans le traitement initial, afin de favoriser le développement de la phase spinelle. Par ce simple traitement, réalisé à 1500 °C, on obtient effectivement une augmentation spectaculaire de la phase spinelle. Les cristaux de magnétite formés lors de la production du mâchefer sont nourris par du spinelle, *sensu lato*, en cristaux dendritiques. Toutefois, ce traitement s'est révélé inadéquat puisque la

phase vitreuse était encore trop abondante (environ 30 %) au terme de ce retraitement. Dans l'hypothèse d'un retraitement avec ajout, le fer métal s'est révélé comme le meilleur candidat. En effet, cet élément peut former de la magnétite. Par ailleurs, l'oxydation ménagée du fer produit de la wüstite, qui, à l'état liquide ( $T_f = 1369\text{ }^\circ\text{C}$ ) est à même de dépolymériser le liquide aluminotitano-silicaté (Varsheya, 1993), donc de mobiliser  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  et  $(\text{TiO}_4)^{4-}$  et d'accroître encore la masse des spinelles *sensu lato*.

Dans tous les essais ainsi réalisés, le produit final est totalement cristallisé. Il est constitué de quatre phases (hercynite, ulvöspinelle, fayalite et plagioclase) (Febvay-Choffel L., 1995) auxquelles s'ajoute le fer métal pour des ajouts de 20 % poids en cet élément. Le tableau 2 illustre les caractéristiques cristallographiques de chacun de ces minéraux.

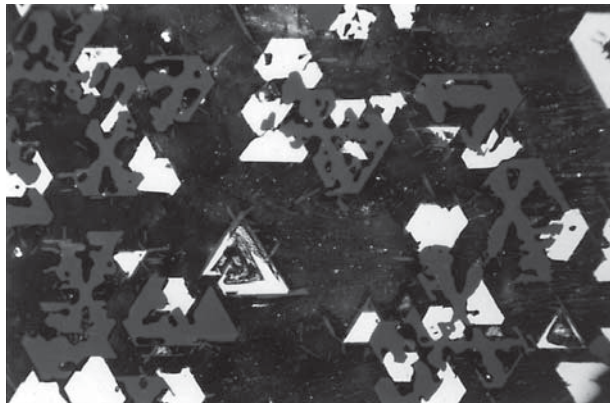
**Tableau 2: Caractéristiques minéralogiques des minéraux obtenus après traitement thermique des mâchefers**

Minéral	Formule	A	B
Spinelle	$\text{AB}_2\text{O}_4$	Co, Cu, Fe, Ge, Mg, Mn <sup>+2</sup> , Ni, Ti, Zn, Cd, Sn	Al, Cr <sup>+3</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Mg, Mn <sup>+3</sup> , Ti, Co, V <sup>+3</sup>
Fayalite	$\text{A}_2^{+2}\text{SiO}_4$	Fe <sup>2+</sup>	
Feldspath	$\text{AB}_x\text{Si}_3\text{-}_x\text{O}_8$	Na, Ca, K, Sr, Rb Ba	Al, Fe <sup>3+</sup>
Plagioclase	$\text{AB}_x\text{Si}_3\text{-}_x\text{O}_8$	Na, Ca	Al, Fe <sup>3+</sup>

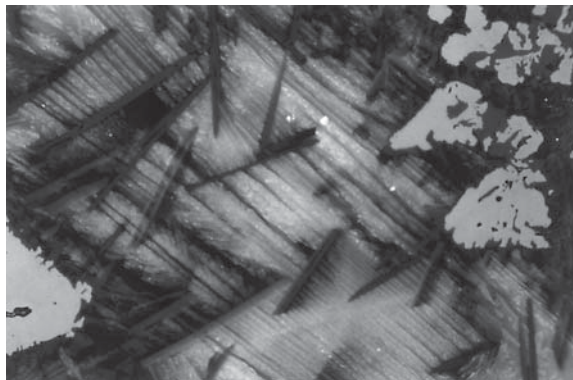
La hercynite est la première phase à cristalliser sous forme de cristaux dendritiques translucides (figure 2). On observe figure 2 la matrice interstitielle constituée par un feutrage de cristaux de plagioclase ( $\text{An}_{60}$ ) noyés dans une phase vitreuse. Ceux-ci sont systématiquement recouverts par de l'ulvöspinelle en cristaux également dendritiques. Les vides intersertaux sont colmatés par des cristaux prismatiques de fayalite riche en inclusions d'ulvöspinelle (figure 3) et par du plagioclase dont les cristaux aciculaires sont manifestement postérieurs (figure 4) à toutes les autres phases.



**Figure 2: Cristaux dendritiques de hercynite (gris) avec des surcroissances de cristaux d'ulvöspinelle (crème). Immersion, lumière polarisée et analysée (LPA) grossissement x320**



**Figure 3: Cristaux prismatiques de fayalite (vert bouteille) contenant de nombreux cristaux dendritiques d'ulvöspinelle (crème). La phase claire intersertale est un feutrage de cristaux de plagioclase ( $\text{An}_{60}$ ). Immersion, lumière polarisée et analysée (LPA) grossissement x320**



**Figure 4: Relations texturales entre les lattes dendritiques de fayalite (vert bouteille) associées aux cristaux dendritiques d'ulvöspinelle (crème) et au plagioclase ( $\text{An}_{60}$ ) fibreux (blanc). Immersion, lumière polarisée et analysée (LPA) grossissement x320**

### Interprétation thermodynamique préliminaire

Les relations texturales entre hercynite et ulvöspinelle montrent que la cristallisation d'hercynite n'est pas suivie de la syn-cristallisation (eutectique) de la hercynite et de l'ulvöspinelle comme le prévoit le diagramme de phase (Muan A. et al., 1972, Lindsley D.H., 1976). Ceci peut s'expliquer soit par l'existence d'un système plus complexe à hercynite, ulvöspinelle et fayalite, soit par le déplacement le long de la branche métastable (Zavaritski et Sobolev, 1964) du liquidus et du solidus de l'ulvöspinelle.

L'ajout de fer métallique ne conduit pas à une augmentation du pourcentage pondéral en magnétite du système mais bien au contraire à sa totale disparition. Ce résultat n'est paradoxal qu'en apparence.

La figure 5 ci-dessous donne les champs de stabilité des composés du système Fe-O en fonction de la température

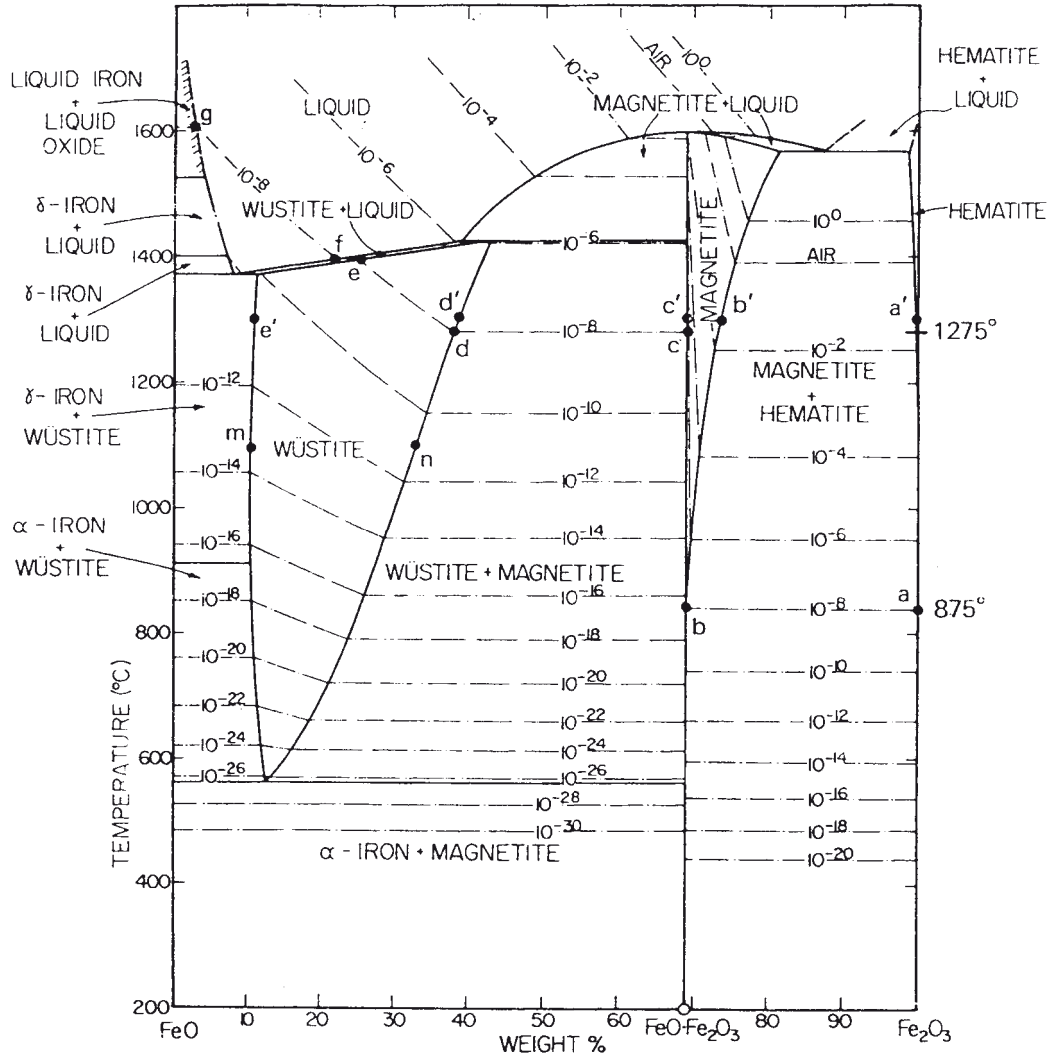


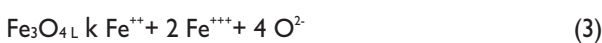
Figure 5: Champs de stabilité des composés du système Fe-O en fonction de T et de PO<sub>2</sub> (d'après Muan A. & Osborn E.F., 1965 dans Gaskell D.R., 1973). Les pressions partielles d'oxygène sont indiquées par des droites en pointillés

(T) et de la pression partielle en O<sub>2</sub> (PO<sub>2</sub>) (Muan A. et Osborn E.F., 1965, et Gaskell D.R., 1973).

Sous les conditions régnantes (T = 1500 °C et PO<sub>2</sub> = 10<sup>-06</sup> Atm.), Fe<sup>0</sup> est thermodynamiquement instable et doit s'oxyder en magnétite conformément à :



Ceci n'est pas observé puisque la magnétite n'apparaît plus. Nous devons en conclure que la cinétique de cette réaction est surpassée par celle des processus suivants :



correspondant à la fusion de la magnétite (2) (Berman R.G. & Brown T.H., 1987) et à sa dissociation en ions Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup>. Le fer métal ajouté dans le système s'oxyde, à pres-

sion partielle d'oxygène constante, conformément à :



avec production temporaire uniquement de wüstite liquide, également instable sous les conditions régnantes. Suivant notre proposition, lorsque la masse de fer introduit permet la totale réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>, la magnétite ne peut donc plus se former lors du refroidissement du système. Le sous système que constitue l'oxyde de fer liquide n'est donc pas en équilibre thermodynamique sous les conditions régnantes précitées. Dans un diagramme T - PO<sub>2</sub>, le point représentatif du système se situe dans le champ de stabilité de la wüstite liquide ou sur le joint wüstite liquide -fer liquide, lorsque ce dernier excédentaire forme des gouttelettes immiscibles dans le liquide aluminotitano-silicaté. Dans ces conditions, la wüstite liquide peut agir comme un modificateur de la structure du liquide aluminotitano-silicaté



(Varshneya, 1993). Son rôle essentiel est de le dépolymériser afin d'en libérer  $(\text{AlO}_4)^5-$ ,  $(\text{TiO}_4)^4-$  et  $(\text{SiO}_4)^4-$  nécessaires à la cristallisation de la hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) de l'ulvöspinelle ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) et de la fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). L'action dépolymérisante de la wüstite liquide est en accord avec notre estimation du pourcentage des oxygènes non pontants ( $f_{\text{NBO}}$ ) (Zarzycki, 1971 ; Varshneya, 1993) qui est égal à 0,30 pour le verre du mâchefer initial et à 0,56 pour le mâchefer refondu avec un ajout de 20 % de fer. La hercynite, l'ulvöspinelle et la fayalite cristallisent sur une étroite plage de température. Celle-ci est comprise entre 1500 et 1450 °C. En effet, ces températures correspondent respectivement à la température initiale du four et la température marquant le début de la cristallisation du plagioclase  $\text{An}_{50}$ , (Bowen, 1913) qui est aussi la dernière phase à cristalliser. La cristallisation s'achève à 1285 °C et la roche artificielle ainsi formée peut dès lors être refroidie rapidement sans précautions particulières.

## CONCLUSION

Les mâchefers produits par l'incinération des déchets industriels peuvent être entièrement cristallisés s'ils sont additionnés de fer métallique et refondus à 1500 °C sous la  $\text{PO}_2$  ambiante. Lors du refroidissement se forme une roche à hercynite, ulvöspinelle, fayalite et plagioclase. Les métaux de transition et le plomb sont immobilisés dans ces phases aussi durablement que dans leurs équivalents naturels. La cristallisation se produit pour l'essentiel entre 1500 et 1450 °C. Elle s'achève avec celle du plagioclase  $\text{An}_{50}$ . La disparition de la magnétite est attribuée à la totale réduction du  $\text{Fe}^{+++}$  en  $\text{Fe}^{++}$

par le fer métal introduit. La wüstite liquide, temporairement produite, dépolymérise le liquide aluminotitano-silicaté. Ceci permet en mobilisant  $(\text{AlO}_4)^5-$ ,  $(\text{TiO}_4)^4-$  et  $(\text{SiO}_4)^4-$  de faire cristalliser les spinelles ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) et la fayalite dans les tous premiers instants du refroidissement. La repolymérisation du liquide aluminotitano-silicaté résiduel, attestée par la cristallisation finale de plagioclase, peut s'expliquer par le soutirage continu du  $\text{Fe}^{++}$  depuis le début de la cristallisation puisque ce dernier est incorporé dans le spinelle, l'ulvöspinelle et la fayalite. La stabilisation des éléments de transition (Zn, Ni, Cr, Co, Cu...) se fait dans la structure spinelle, les autres éléments tels que les ions à large rayon comme le Pb peuvent être stabilisés dans les phases aluminosilicatés comme les feldspaths. En conclusion, le procédé Tredi-Therm permet le piégeage des métaux polluants par la cristallisation de minéraux à structure stable et non altérable à l'échelle des temps géologiques.

### \* Michel Arnold, Daniel Ohnenstetter,

Chargés de recherche - Centre de recherches pétrographiques et géochimiques - BP 20 - 15, rue Notre Dame des Pauvres - 54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex

### \*\* Laurent Febvay-Choffel,

Responsable laboratoire et procédés - Tredi - Centre d'incinération de Salaise - BP 19 - 38150 Roussillon

### \*\*\* Bach-Tuyêt Lam,

Ingénieur de recherche,

### et Sylvain Durécu,

Responsable département recherche  
Tredi - Département recherche - Technopôle de Brabois - 9, avenue de la forêt de Haye - BP 184 - 54505 Vandœuvre-lès-Nancy cedex

## Bibliographie

- Berman R.G., Brown T.H., 1987 - *Development of models for multicomponent melts: Analysis of synthetic systems*. In *Thermodynamic modelling of geological materials: Minerals, fluids and melts*, L.S.E Carmichael et H.P. Eugster eds., Mineralogical Society of America, Review in *Mineralogy*, 17, 405-442.
- Bowen N.L., 1913 - *The melting of the plagioclase feldspars*, *Am. J. Sci.*, 35, 577-599.
- Carmichael R.S., 1989 - *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals*, CRC Press Inc., 741p.
- Casey H, Bunker B., 1990 - *Leaching of minerals and glass surface during dissolution*, In « *Mineral-water interface geochemistry* » P. Ribbe ed., Mineralogical Society of America, Review in *Mineralogy*, 23, 397-426.
- Febvay-Choffel L., 1995 - *Étude des mâchefers résultant de l'incinération des déchets industriels*: Thèse de Doctorat INPL, 205 p.
- Gaskell D.R., 1973 - *Introduction to metallurgical Thermodynamics*. Mac Graw Hill, 504 p.
- Greenwood N.N., Earnshaw A. 1984 - *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Oxford, 1542 p.
- Lindsley D.H., 1976 - *Experimental studies of oxide minerals*, In *Oxide Minerals*, D. Rumble III ed. Mineralogical Society of America, Short Course, 3, L 61 - L 88.
- Muan A., Hauck J., Lofaal T., 1972 - *Equilibrium studies with a bearing on lunar rocks*, *Proc. Lunar sci. Conf.*, 3, 1, 185-196.
- Muan A., Osborn E.F., 1965 - *Phase equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Pub. Reading Massachusetts, 236 p.
- Pineau J.L., Febvay-Choffel L., 1997 - *Hétérogénéité et homogénéité, application à l'échantillonnage de mâchefers issus de l'incinération de déchets industriels*. *Déchets, Sciences & Techniques*, 6, 21-25.
- Pineau J.L., Febvay-Choffel L., 1998 - *Analogie entre un mâchefer issu de l'incinération de déchets industriels et des roches ignées - Application à l'étude de la lixiviation*, *Déchets, Sciences & Techniques*, 12, 27-31.
- Pouchou J.L., Pichoir F. 1991 - *Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model « PAP »*, In *Electron Probe Quantitation* (K.F.J. Heinrich & D. E. Newbury eds, Plenum Press, 31-75.
- Varshneya A.K. 1993 - *Fundamental of inorganic glasses*. Academic Press, Boston, 548p.
- Zavaritskii A.N., Sobolev V.S. 1964 - *The physicochemical principle of igneous petrology*, Traduit du russe par The Israel Program for Scientific Translations, 414 p.
- Zarzycki J. 1971 - *Le verre et l'état vitreux*, Masson, Paris, 387 p.